

Hirokazu YANO et al.

日 本 国 特 許 庁
PATENT OFFICE
JAPANESE GOVERNMENT



別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日
Date of Application: 2000年 7月12日

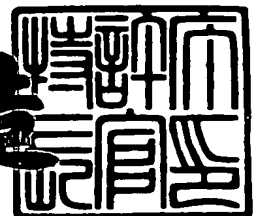
出 願 番 号
Application Number: 特願2000-210718

出 願 人
Applicant(s): 日新製鋼株式会社

2001年 4月13日

特許庁長官
Commissioner,
Patent Office

及 川 耕 造



出証番号 出証特2001-3028684

【書類名】 特許願

【整理番号】 NF0665

【提出日】 平成12年 7月12日

【あて先】 特許庁長官 殿

【国際特許分類】 B32B 15/08

【発明者】

 【住所又は居所】 千葉県市川市高谷新町 7 番地の 1 日新製鋼株式会社
 技術研究所 塗装複合材料研究部内

 【氏名】 矢野 宏和

【発明者】

 【住所又は居所】 千葉県市川市高谷新町 7 番地の 1 日新製鋼株式会社
 技術研究所 塗装複合材料研究部内

 【氏名】 宇田川 佳克

【発明者】

 【住所又は居所】 千葉県市川市高谷新町 7 番地の 1 日新製鋼株式会社
 技術研究所 塗装複合材料研究部内

 【氏名】 清塚 稔

【発明者】

 【住所又は居所】 千葉県市川市高谷新町 7 番地の 1 日新製鋼株式会社
 技術研究所 塗装複合材料研究部内

 【氏名】 高津 清

【特許出願人】

 【識別番号】 000004581

 【氏名又は名称】 日新製鋼株式会社

【代理人】

 【識別番号】 100064414

 【弁理士】

 【氏名又は名称】 磯野 道造

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 015392

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 9902435

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 塗膜に非クロム化合物防錆顔料を使用した塗装金属板

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 Zn系もしくはAl系またはZn-Al系のめっき金属板表面に、フルオロアシッドの1種または2種以上を含む非クロム系化成処理層をフッ素付着量で $0.5 \sim 500 \text{ mg/m}^2$ および/もしくは総金属付着量で $0.1 \sim 500 \text{ mg/m}^2$ となるように設け、

その上に、多孔質シリカ粒子に腐食抑制用カルシウムイオンをイオン交換により結合させた腐食抑制剤(A)を塗膜の樹脂成分100質量部に対して2~50質量部添加し、さらに塗膜樹脂にポリリン酸塩(B)を、腐食抑制剤(A)とポリリン酸塩(B)の比率を質量比で $A/B = 60/40 \sim 5/95$ にするとともに、腐食抑制材(A)とポリリン酸塩(B)とを合わせた添加量が樹脂100質量部に対して5~150質量部になるように添加した下塗り塗膜層を有すること、を特徴とした塗膜に非クロム化合物防錆顔料を使用した塗装金属板。

【請求項 2】 前記フルオロアシッドが H_2TiF_6 、 H_2ZrF_6 、 H_2HfF_6 、 H_2SiF_6 、 H_2GeF_6 、 H_2SnF_6 、 HBF_4 である請求項1に記載の塗膜に非クロム化合物防錆顔料を使用した塗装金属板。

【請求項 3】 ポリリン酸塩(B)がトリポリリン酸2水素アルミニウムであることを特徴とする請求項1または請求項2に記載の塗膜に非クロム化合物防錆顔料を使用した塗装金属板。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、塗装前処理層および下塗り塗膜にクロム化合物を含まない塗装金属板において防錆性を高めた塗膜に非クロム化合物防錆顔料を使用した塗装金属板に関する。

【0002】

【従来の技術】

各種家電機器、器物、部品、内装材、サンドイッチパネル、外装材などに適用

される塗装鋼板として、加工後に塗装するポストコート法に比べて生産性、経済性に優れるプレコート方式（連続塗装設備によりコイルのまま塗装焼付けされる）によるものが広く普及している。これらの塗装鋼板は、耐食性を高めるためにめっき鋼板上に、化成処理として塗布型クロメート処理などの塗装前処理を施し、その上にクロム化合物またはこれを主成分とする顔料、例えばジンククロメート、ストロンチウムクロメート、レッドクロメート、レッドシリコクロメートなどを含むおもて面下塗り塗膜層や裏面側塗膜層が形成されている。

【0003】

しかし、近年環境負荷への配慮から、クロム系化合物を含まない塗装鋼板が望まれるようになってきた。その対策として、化成処理にリン酸塩処理、タンニン酸処理などのクロメート処理以外の塗装前処理を施し、塗膜中に、多孔質シリカ粒子にカルシウム、亜鉛、コバルト、鉛、ストロンチウム、バリウムなどのカチオンをイオン交換により結合させた腐食抑制剤を添加する方法がある。

【0004】

この腐食抑制剤は、イオン交換により水素イオンなどの腐食性イオンをとらえて、その代わりに結合していたカチオンを放出することにより防錆効果を発揮させるもので、特にカチオンがカルシウムイオンであるものは優れた耐食性を示し、塗膜の樹脂成分100質量部に対して2～50質量部含有させている。これは、2質量部よりも少ないと耐食性が不十分で、50質量部より多くしても効果が飽和してしまうからである。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】

しかし、このカルシウムイオンを結合させた腐食抑制剤を使用しても、クロム化合物を含有させたものを使用した場合に比べると、金属板の耐食性は低く、また、湿潤環境でフクレが発生するなど耐湿性も十分ではなかった。

また、クロムを含まない塗装前処理として、例えばリン酸塩系の塗装前処理、タンニン酸処理などが知られているが、クロム系化合物を含まない塗膜との組み合わせでは、十分な耐食性、密着性を得ることはできなかった。

そこで本発明は、塗装前処理および下塗り塗膜樹脂にクロム化合物を含まない

塗装金属板において、防錆性、耐湿性を高めたものを提供することを課題とする。

【 0 0 0 6 】

【課題を解決するための手段】

前記の課題を解決した本発明の態様は、Zn系もしくはAl系またはZn-Al系のめっき金属板表面に、フルオロアシッドの1種または2種以上を含む非クロム系化成処理層をフッ素付着量で $0.5 \sim 500 \text{ mg/m}^2$ および/もしくは総金属付着量で $0.1 \sim 500 \text{ mg/m}^2$ となるように設け、その上に、多孔質シリカ粒子に腐食抑制用カルシウムイオンをイオン交換により結合させた腐食抑制剤(A)を塗膜の樹脂成分100質量部に対して2~50質量部添加し、さらに塗膜樹脂にポリリン酸塩(B)を、腐食抑制剤(A)とポリリン酸塩(B)の比率を質量比で $A/B = 60/40 \sim 5/95$ にするとともに、腐食抑制材(A)とポリリン酸塩(B)とを合わせた添加量が樹脂100質量部に対して5~150質量部になるように添加した下塗り塗膜層を有すること、を特徴とした塗膜に非クロム化合物防錆顔料を使用した塗装金属板にある。

【 0 0 0 7 】

前記の態様において、前記フルオロアシッドが H_2TiF_6 、 H_2ZrF_6 、 H_2HfF_6 、 H_2SiF_6 、 H_2GeF_6 、 H_2SnF_6 、 HBF_4 であってもよい。

【 0 0 0 8 】

さらに前記の態様において、ポリリン酸塩(B)がトリポリリン酸2水素アルミニウムであることが好ましい。

【 0 0 0 9 】

【発明の実施の形態】

本発明者らは、多孔質シリカ粒子にカルシウムイオンをイオン交換により結合させた腐食抑制剤の防錆効果が、クロム化合物を含有する防錆顔料に比べて耐食性、耐湿性に劣る原因を追求した結果、シリカ粒子に結合させてあるカルシウムイオンが塗膜中に侵入してきた水分により溶出し易いため、溶出に持続性のないことが原因であると判明した。

【 0 0 1 0 】

そこで、カルシウムイオンの溶出を抑制する方法を鋭意検討した結果、樹脂皮膜にポリリン酸塩を加えればよいことを見出した。カルシウムイオンの溶出を抑制する方法としては、シランカップリング剤やシリコンオイルなどの疎水性の皮膜で腐食抑制剤を被覆して、腐食抑制剤の耐水性を高める方法も考えられるが、この方法ではシリカ粒子の孔を塞いで、カルシウムイオンの溶出を殆ど困難にするため耐食性が低下してしまう。これに対してポリリン酸塩の場合は、シリカ粒子の表面にキレート結合のようなイオン結合をしてカルシウムイオンの溶出を抑制するものと考えられるから、カルシウムイオンの溶出を完全には抑止しない。また、ポリリン酸塩にはpH緩衝作用があるので水素イオンなどの腐食性イオンによる酸性化が弱められ、カルシウムイオンの溶出も少なくなることも考えられる。

【 0 0 1 1 】

(ポリリン酸塩)

ポリリン酸塩としては、ピロリン酸アルミニウム、メタリン酸アルミニウム、トリポリリン酸2水素アルミニウムのようなポリリン酸アルミニウムが優れたカルシウムイオン溶出抑制効果を発揮するので好ましい。特にトリポリリン酸2水素アルミニウムは最良の効果を発揮する。なお、ポリリン酸塩は耐食性や貯蔵安定性などを高めるために亜鉛、マグネシウム、チタン、カルシウムやその他の化合物、またはシランカップリング剤、シリコンオイルなどを添加したり、コーティングするなどの処理を行ったものでもよい。

【 0 0 1 2 】

樹脂塗膜へのポリリン酸塩添加量は、腐食抑制剤(A)とポリリン酸塩(B)の比率を質量比で $A/B = 60/40 \sim 5/95$ にするととともに、腐食抑制剤(A)とポリリン酸塩(B)の合計量を塗膜の樹脂成分100質量部に対して5~150質量部にする。腐食抑制剤(A)とポリリン酸塩(B)の比率 A/B が $60/40$ より大きくなるとカルシウムイオンの溶出抑制効果が小さくなり、塗膜に湿潤フクレが発生しやすく、 $5/95$ より小さくなると腐食抑制剤が不足するため塗膜の耐食性が低下してしまう。腐食抑制剤へのカルシウムイオンの結合量は一般に3%~4%程度である。カルシウムイオン結合量が多い腐食抑制剤を

使用するにはポリリン酸塩の添加割合を高くし、逆の場合は低くするなど添加割合は適宜調節すればよい。また、腐食抑制剤（A）とポリリン酸塩（B）の合計量が塗膜の樹脂成分 1 0 0 質量部に対して 5 質量部未満であると塗膜の耐食性が低下し、1 5 0 質量部を超えると顔料濃度が高すぎるため塗膜の加工性、密着性が低下する。

【 0 0 1 3 】

（化成処理）

また、従来のリン酸塩処理やタンニン酸処理などの化成処理では耐食性が十分でなかったため、化成処理についても検討した結果、前記の顔料組成を有する下塗りには、フルオロアシッドを含む非クロム系化成処理をフッ素付着量で 0. 5 ～ 5 0 0 m g / m ² および / もしくは総金属付着量で 0. 1 ～ 5 0 0 m g / m ² になるように施すことで、耐食性が飛躍的に向上することがわかった。

【 0 0 1 4 】

この化成処理皮膜は、水に溶解したフルオロアシッドによりエッチングされ活性化されためっき表面に、T i をはじめとしたフルオロアシッドの金属成分が析出した、フッ素とフルオロアシッドの金属成分からなる防食性の皮膜である。フルオロアシッドの金属成分は下塗り塗膜樹脂の水酸基と反応し、下塗り塗膜の密着性を向上させると同時に、下塗り塗膜中のポリリン酸塩から放出されるリン酸イオンと結合し、防錆性の皮膜を形成すると推察される。さらに、化成処理皮膜中のフッ素イオンは、下塗り塗膜中の腐食抑制剤から供給される防錆イオンであるカルシウムイオンとフッ化カルシウムのような安定した化合物（バリヤー層）を形成し、化成処理皮膜をさらに強化し、さらに、エッチングされ活性化しためっき表面は下塗り塗膜中の腐食抑制剤から供給される防錆イオンであるカルシウムイオンと結合すると同時に、塗膜樹脂の水酸基との結合にも寄与する。

【 0 0 1 5 】

本発明において使用できるフルオロアシッドとしては、 $H_2T i F_6$ 、 $H_2Z r F_6$ 、 $H_2H f F_6$ 、 $H_2S i F_6$ 、 $H_2G e F_6$ 、 $H_2S n F_6$ 、 $H B F_4$ などが挙げられ、これらを単独であるいは 2 種以上の混合物として使用することができる。前記のフルオロアシッドの中では、 $H_2T i F_6$ が最良の防錆効果を示す。

【 0 0 1 6 】

化成処理皮膜の付着量はフッ素換算で $0.5 \sim 500 \text{ mg/m}^2$ もしくは Ti , Zr , Hf , Si , Ge , Sn , B の合計の総金属付着量で $0.1 \sim 500 \text{ mg/m}^2$ が適当である。フッ素換算で 0.5 mg/m^2 および/もしくは総金属付着量で 0.1 mg/m^2 より少ないと防錆効果が不十分で、フッ素換算もしくは総金属付着量で 500 mg/m^2 より多くても防錆効果は飽和する。

化成処理皮膜には、少なくともフルオロアシッドがフッ素換算で $0.5 \sim 500 \text{ mg/m}^2$ および/もしくは総金属付着量で $0.1 \sim 500 \text{ mg/m}^2$ 付着していればよく、フルオロアシッド以外に Ti , Zr , Mo , Si , Al , Hf , Ge , Sn などの金属酸化物、水酸化物、リン酸塩、炭酸塩などを単独で、あるいは複合で溶解あるいは分散させたもの、あるいはポリビニルアルコールやタンニン酸、澱粉、コーンスターチ、アクリル樹脂などのような水溶性あるいは水分散ポリマー、シランカップリング剤、チタンカップリング剤、化成処理に常用される消泡剤、界面活性剤などを適宜加えてもよい。塗布方式も、ロールコート、スプレー、浸漬など公知の方法でよい。

【 0 0 1 7 】

(基材金属板)

本発明の塗装金属板の基材となる金属板は、例えば、溶融亜鉛めっき、合金化溶融亜鉛めっき、5%アルミ-亜鉛めっき、6%アルミ-3%マグネシウム-亜鉛めっきなどの亜鉛系めっき鋼板、55%アルミ-亜鉛めっき鋼板などの亜鉛-アルミ系めっき鋼板や溶融アルミめっき鋼板が好ましい。基材金属板(鋼板)には化成処理を施す前に、アルカリ脱脂や表面調整処理を施してもよい。アルカリ脱脂や表面調整処理はプレコート鋼板製造時に常用されているものでよく、例えば表面調整処理はニッケルあるいはコバルト析出型の酸性表面調整処理を、ニッケルあるいはコバルト付着量で $0.1 \sim 50 \text{ mg/m}^2$ になるように処理を行う。

【 0 0 1 8 】

(下塗り塗膜)

下塗り塗膜に使用される樹脂系は、ポリエステル系、高分子ポリエステル系、

エポキシ系、エポキシ変性ポリエステル系、エポキシ変性高分子ポリエステル系、ポリエーテルサルフォン系など公知のものでよい。これら下塗り塗料には前記の防錆剤以外に酸化チタン、炭酸カルシウム、シリカなどの顔料をはじめ、各種添加剤を添加することができる。塗膜樹脂は塗装鋼板の用途に応じて分子量、ガラス転移温度、顔料の添加量など適宜調整すればよい。

例えば、加工性を高めるには伸び率の高い（およそ 5 0 % 以上）、あるいはガラス転移温度が低い（およそ 4 0 ℃ 以下）下塗り樹脂を使用するとよい。

下塗り塗膜厚も通常の塗装鋼板と同じく 1 ~ 1 5 μ m 程度でよい。

【 0 0 1 9 】

（上塗り塗膜）

上塗り塗膜も下塗り塗膜と同様に、内装用途や外装用途に応じて樹脂系、分子量、ガラス転移温度、顔料の添加量など適宜調整すればよく、特に制限はない。樹脂系は、ポリエステル系、ウレタン系、塩ビ系、アクリル系、ポリエーテルサルフォン系樹脂に P T F E を添加した樹脂系、シリコン系、フッ素系などをはじめ公知のものでよい。

中塗り層を設けた 3 コートでもよいし、1 コートでもよい。

塗装・焼付け方法も、連続塗装設備におけるロールコートー熱風加熱等、公知の方法でよい。

【 0 0 2 0 】

塗膜に腐食抑制剤を添加してある塗装鋼板は、外観となる鋼板表面側が 1 コート塗装の塗装鋼板の場合、その 1 コート塗膜の中に腐食抑制剤が添加されているので、ポリリン酸塩はその塗膜に添加する。また、外観となる鋼板表面側が 2 コート以上の塗装鋼板の場合は、ポリリン酸塩を腐食抑制剤が添加されている塗膜層に添加し、異なる塗膜層には添加しないようにする。例えば、腐食抑制剤は通常、鋼板側の最下層塗膜に添加してあるので、ポリリン酸塩はその最下層塗膜に添加する。しかし、中塗り塗膜もしくは上塗り塗膜に腐食抑制剤が添加されている場合はそれらの塗膜に添加することも可能である。さらに、裏面塗装を施す場合の裏面塗膜にも腐食抑制剤が添加されている場合も同時に添加することも可能である。

また、塗膜厚は1コート塗装鋼板の場合、3～20 μm が好ましく、2コート以上の塗装鋼板の場合は、最下層塗膜の厚みを前記のように1～15 μm にするのが好ましい。

【0021】

〔実施例〕

板厚0.5mmの各種めっき鋼板に、ニッケル析出型の表面調整処理（ニッケル付着量10 mg/m^2 ）、またはアルカリ脱脂処理を施した後、表1の組成の処理液を所定の付着量になるようバーコート塗装し、100℃で乾燥させ塗装前処理を実施した。前処理皮膜のフッ素およびTi, Zr, Hf, Si, Ge, Sn, Bの合計付着量を蛍光X線法により測定した結果、表2に示すとおりであった。

その上に、カルシウムイオン交換シリカにトリポリリン酸2水素アルミを加えた表2の防錆剤組成の熱硬化型エポキシ変性高分子ポリエステル樹脂塗料を乾燥塗膜厚で5 μm になるように塗装し、最高到達板温が215℃になるように30秒間焼付けた。さらにその上に、高分子ポリエステル系上塗り塗膜層を乾燥層厚で15 μm になるように塗装し、最高到達板温が230℃になるように40秒間焼付けた。

また、同様にポリエーテルサルフォン系樹脂下塗り塗料に防錆顔料を添加し、乾燥塗膜厚で5 μm になるように塗装し、最高到達板温が340℃になるように120秒間焼付けた。その上に、ポリエーテルサルフォン系樹脂にPTFEを添加した塗料を乾燥膜厚で15 μm になるように塗装し、最高到達板温が410℃になるように180秒間焼付けた。

【0022】

【表1】

成分	組 成 比 (質 量 比)												
	実 施 例								比 較 例				
	処理液 1	処理液 2	処理液 3	処理液 4	処理液 5	処理液 6	処理液 7	処理液 8	処理液 9	処理液 10	処理液 11	処理液 12	処理液 13
フルオロチタン酸	65.20				48.60	50.40	0.78						
フルオロジルコン酸		35.20						5.59					
フルオロケイ酸			35.20										
フルオロホウ酸				35.20									
脱イオン水	920.50	920.50	920.50	920.50	826.70	869.40	998.00	760.74	920.5	826.70	869.40	998.00	760.74
コロイダルシリカ	5.90	5.90	5.90	5.90		5.00			5.90		5.00		
気相シリカ	3.90												
水酸化ジルコニウム	4.50	10.50	10.50	10.50					10.50				
炭酸ジルコニウム					10.00	15.00				10.00	15.00		
水酸化モリブデン								113.20					113.20
酸化マンガン					20.00					20.00			
フッ化水素							0.10						
リン酸					34.50		0.67	106.30		34.50		0.67	106.30
タンニン酸	5.00												
澱粉								14.17					14.17
ポリビニルアルコール	5.00												
アミノメチル化ポリビニルフェノール		27.90	27.90	27.90	61.20	61.20	0.45		27.90	61.20	61.20	0.45	

【0023】

【表 2】

成 分	皮 膜 付 着 量 (mg/m ²)													
	実 施 例							比 較 例						
	処理液 1	処理液 2	処理液 3	処理液 4	処理液 5	処理液 6	処理液 7	処理液 8	処理液 9	処理液 10	処理液 11	処理液 12	処理液 13	処理液 0
フッ素付着量	40.9	17.0	31.1	32.6	39.1	34.7	0.6	2.9	0	0	0	5.8	0	0
総金属付着量	35.8	28.5	16.2	13.9	19.5	23.2	0.3	2.6	10.5	5.3	12.6	0	0	0

(注1) 総金属付着量はTi, Zr, Hf, Si, Ge, Sn, Bの合計の付着量である。

一方、比較例として、化成処理に従来のリン酸塩処理、タンニン酸処理を用いた塗装鋼板、および、実施例の塗装前処理からフッ化物を除いた前処理を施した塗装鋼板、および、実施例の防錆剤にポリリン酸アルミ、またはイオン交換シリカをそれぞれ単独で用いた塗装鋼板を合わせて作製した。

【 0 0 2 5 】

前記のようにして得られた塗装鋼板について耐沸騰水性、耐食性、耐湿性等の塗膜性能を調査した。調査結果を表 3 および表 4 に示す。

【 0 0 2 6 】

前記の各特性の評価方法を以下に示す。

(1) 耐沸騰水性

試験片を沸騰水に 2 時間浸漬して、取出した後、まず、塗膜外観を観察し、次に、O T 加工した加工部にテープを一旦貼り付けて、剥離するテーピング（加工密着性）試験を実施し、テープ剥離後の塗膜剥離状態を評価し、それぞれ以下の評価基準で評価した。

【 0 0 2 7 】

[塗膜外観]

○；異常なし。

△；塗膜フクレ、または艶引けが認められる。

×；著しい塗膜フクレ、または艶引けが認められる。

【 0 0 2 8 】

[テーピング（加工密着性）試験]

○；異常なし。

△；一部に塗膜剥離が認められる。

×；全面に塗膜剥離が認められる。

【 0 0 2 9 】

(2) 耐食性、耐湿性試験

試験片に鋼素地に達するクロスカットを入れた後、耐食性試験として、J I S Z 2 3 7 1 に準拠した塩水噴霧試験を 2 4 0 時間実施した。また、耐湿性試験としては同様にして調整した試験片を温度 5 0 ℃、湿度 9 8 % の雰囲気中に 5

0 0 時間放置する試験を実施した。そして、各試験後、平坦部の外観を観察するとともに、下バリ端面最大フクレ幅とクロスカット片側最大フクレ幅を測定して、それらを以下の基準により評価した。

【 0 0 3 0 】

[平坦部外観]

- ；異常なし。
- △；塗膜フクレまたは艶引けが認められる。
- ×；著しい塗膜フクレまたは艶引けが認められる。

【 0 0 3 1 】

[下バリ端面最大フクレ幅]

- ◎；フクレ幅 1 m m 以下。
- ；フクレ幅 1 m m 超え～ 3 m m 以下。
- △；フクレ幅 3 m m 超え～ 6 m m 以下。
- ×；フクレ幅 6 m m 超え。

【 0 0 3 2 】

[クロスカット片側最大フクレ幅]

- ◎；フクレなし。
- ；フクレ幅 0 m m 超え～ 1 m m 以下。
- △；フクレ幅 1 m m 超え～ 2 m m 以下。
- ×；フクレ幅 2 m m 超え。

【 0 0 3 3 】

【表 3】

区分	No	原板	前処理 種類	塗料系	下塗り防錆剤			耐沸騰水性		耐食性		耐温性	
					シリカ(A) 添加量 (質量部)	ポリリン酸 塩(B)との 質量比 (A/B)	A+B (質量部)	外観	テーパー 剥離	平坦部	下バリ	平坦部	下バリ
実施例	1	a	1	イ	2	25/75	8	○	○	○	○	○	○
	2	a	1	イ	13	25/75	50	○	○	○	○	○	○
	3	a	1	イ	30	25/75	150	○	○	○	○	○	○
	4	a	1	イ	5	10/90	50	○	○	○	○	○	○
	5	a	1	イ	25	50/50	50	○	○	○	○	○	○
	6	a	1	イ	13	25/75	50	○	○	○	○	○	○
	7	a	1	イ	13	25/75	50	○	○	○	○	○	○
	8	a	2	イ	13	25/75	50	○	○	○	○	○	○
	9	a	3	イ	13	25/75	50	○	○	○	○	○	○
	10	a	4	イ	13	25/75	50	○	○	○	○	○	○
	11	a	5	イ	13	25/75	50	○	○	○	○	○	○
	12	a	6	イ	13	25/75	50	○	○	○	○	○	○
	13	a	7	イ	13	25/75	50	○	○	○	○	○	○
	14	a	8	イ	13	25/75	50	○	○	○	○	○	○
	15	b	1	イ	13	25/75	50	○	○	○	○	○	○
	16	c	1	イ	13	25/75	50	○	○	○	○	○	○
	17	d	1	イ	13	25/75	50	○	○	○	○	○	○
	18	e	1	イ	13	25/75	50	○	○	○	○	○	○
	19	c	1	ロ	13	25/75	50	○	○	○	○	○	○
	20	c	7	ロ	13	25/75	50	○	○	○	○	○	○

(注 1) 原板の符号 a～e はそれぞれ以下のめっき種類および目付け量を示す。

- a 溶融亜鉛めっき、 45 g/m^2
- b 5%アルミ-亜鉛めっき、 45 g/m^2
- c 55%アルミ-亜鉛めっき、 70 g/m^2
- d 溶融アルミめっき、 70 g/m^2

e 溶融亜鉛-アルミ-マグネシウムめっき、 70 g/m^2

(注2) 前処理の処理液組成は表1による。付着量は蛍光X線法で測定した。

(注3) 塗料系の符号イ、ロの意味は以下のとおり。

イ エポキシ変性高分子ポリエステル系樹脂下塗り

高分子ポリエステル系樹脂上塗り

ロ ポリエーテルサルフォン (PES) 系樹脂下塗り

PES/PTFE系上塗り

【0034】

【表 4】

区 分	No.	原 板	前 処 理		塗 料 系	下 塗 り 防 錆 剤		耐 沸 騰 水 性		耐 食 性		耐 湿 性	
			種 類	付 着 量 (mg/m ²)		シリカ(A) 添加量 (質量部)	ポリリン酸 塩(B)との 質量比 (A/B)	外 観	テーパー 剝離	平坦部	下バリ	平坦部	下バリ
比 較 例	1	a	1	50	イ	イオン交換シリカのみ		×	△	○	○	△	○
	2	a	1	50	イ	ポリリン酸アルミのみ		○	○	○	△	○	○
	3	a	1	1	イ	13	25/75	○	△	○	△	○	◎
	4	a	9	50	イ	13	25/75	○	△	○	△	○	◎
	5	a	10	50	イ	13	25/75	○	△	○	△	○	◎
	6	a	11	50	イ	13	25/75	○	△	○	△	○	◎
	7	a	12	50	イ	13	25/75	○	△	○	△	○	◎
	8	a	13	50	イ	13	25/75	○	△	○	△	○	◎
	9	a	リン酸塩処理		イ	13	25/75	○	△	○	△	○	◎
	10	a	タンニン酸処理		イ	13	25/75	○	○	○	×	○	◎

(注1) 原板のめっき種類、目付け量は次のとおり。

a ; 溶融亜鉛めっき、45 g/m² b ; 5%アルミ-亜鉛めっき、45 g/m² c ; 55%アルミ-亜鉛めっき、70 g/m²

d ; 溶融アルミめっき、70 g/m² e ; 溶融亜鉛-アルミ-マグネシウムめっき、70 g/m²

(注2) 前処理：処理液組成は表1による。付着量は蛍光X線による。

(注3) 塗料系；

イ；エポキシ変性高分子ポリエステル系下塗り、高分子ポリエステル系上塗り

ロ；ポリエーテルサルフォン (PES) 系下塗り、PES/PTFE系上塗り

【 0 0 3 5 】

表3、表4に示すとおり、比較例では耐沸騰水性、耐食性、耐湿性のいずれか一つ以上の塗膜性能に問題があるのに対して、本発明実施例は、耐沸騰水性、耐食性、耐湿性のいずれの塗膜性能も問題なく、本発明により、クロム化合物を含

まない耐沸騰水性、耐食性、耐湿性に優れた塗装鋼板が得られる。

【 0 0 3 6 】

【発明の効果】

以上のように、本発明によれば、クロム化合物を含まない耐沸騰水性、耐食性および耐湿性に優れた塗装金属板（塗装鋼板）が得られる。

【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 塗装前処理および下塗り塗膜樹脂にクロム化合物を含まない塗装金属板において、防錆性、耐湿性を高めたものの提供を課題とする。

【解決手段】 Zn系もしくはAl系またはZn-Al系のめっき金属板表面に、 H_2TiF_6 などのフルオロアシッドの1種または2種以上を含む非クロム系化成処理層をフッ素付着量で $0.5 \sim 500 \text{ mg/m}^2$ もしくは総金属付着量で $0.1 \sim 500 \text{ mg/m}^2$ となるように設け、その上に、多孔質シリカ粒子に腐食抑制用カルシウムイオンをイオン交換により結合させた腐食抑制剤(A)を塗膜の樹脂成分100質量部に対して2～50質量部添加し、さらに塗膜樹脂にポリリン酸塩(B)を、腐食抑制剤(A)とポリリン酸塩(B)の比率を質量比で $A/B = 60/40 \sim 5/95$ にするとともに、腐食抑制材(A)とポリリン酸塩(B)とを合わせた添加量が樹脂100質量部に対して5～150になるように添加した下塗り塗膜層を有することを解決手段とする。

【選択図】 なし

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [000004581]

1. 変更年月日 1990年 8月22日

[変更理由] 新規登録

住 所 東京都千代田区丸の内3丁目4番1号
氏 名 日新製鋼株式会社